

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11007979
PUBLICATION DATE : 12-01-99

APPLICATION DATE : 17-06-97
APPLICATION NUMBER : 09159078

APPLICANT : YUASA CORP;

INVENTOR : INAMASU TOKUO;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 4/38

TITLE : NON-AQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To give high voltage, high capacity, high energy density, an excellent charge and discharge cycle characteristic and high safety to a non-aqueous electrolyte battery by using silicon alloy as the main structural material for negative electrode active material, and using a salt, which contains carbon, as the main structural solute for electrolyte.

SOLUTION: As the main structural material for negative electrode active material, silicon alloy expressed with a formula SiM_x is used. In the formula, M means one or more kinds of elements, which can form the alloy with silicon, and (x) satisfies a relation that $(x)>0$. A salt, which contains carbon, is used as the main structural solute for electrolyte. As a salt, which contains carbon, a Li salt expressed with a formula $(R1Y1)(R2Y2)NLi$ is used. In the formula, R1, R2 mean C_nF_{2n+1} , (n) is 1-4, R1=R2 or R1≠R2, and Y1, Y2 mean CO, SO, SO₂, and Y1=Y2, or Y1≠Y2. A salt as a solute, which includes carbon, is hard to be decomposed, and at the time of reaction with water, the salt as a solute hardly release hydrogen fluoride.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-7979

(43)公開日 平成11年(1999)1月12日

(51)Int.Cl.⁴
H 0 1 M 10/40

職別記号

F I
H 0 1 M 10/40

A
Z
4/02
4/38

4/02
4/38

D
Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-159078

(22)出願日 平成9年(1997)6月17日

(71)出願人 000006888
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号
(72)発明者 稲益 徳雄
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(54)【発明の名称】 非水電解質電池

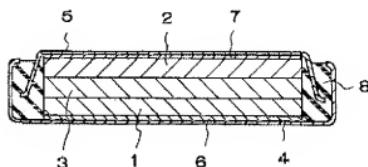
(57)【要約】

【目的】 高電圧、高容量、高エネルギー密度で、優れた充放電サイクル特性を示し、安全性の高い非水電解質電池を提供することを目的とする。

【構成】 負極活性物質の主構成物質が一般式(1)

$S_iM_x \dots \text{ 一般式(1)}$

(一般式(1)中のMはシリコンと合金可能な1種類以上の元素、 $x > 0$)で表されるシリコン合金であり、且つ電解質の主構成溶質が炭素を含有する塩である非水電解質電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質の主構成物質が一般式(1)

S_xM_x ······ 一般式(1)

(一般式(1)中のMはシリコンと合金可能な1種類以上の元素、x>0)で表されるシリコン合金であり、且つ電解質の主構成溶質が炭素を含有する塩であることを

(R1Y1) (R2Y2) NLi ······ 一般式(2)

(一般式(2)中のR1、R2がC_n F_{2n+1}で表され、nは1から4までの数であり、R1=R2あるいはR1+R2であり、さらにY1、Y2がCO、SO、SO₂のいずれかで表され、Y1=Y2あるいはY1≠Y2である。)で表される塩であることを特徴とする請求項1又は2記載の非水電解質電池。【請求項4】 前記炭素を含有する塩が、一般式(2)中のR1=R2=C₂F₅以外で表されることを特徴とする請求項3記載の非水電解質電池。

【請求項5】 前記シリコンと合金可能な元素Mが、Li、Ni、Fe、Co、Mn、Ca、Mg、P、Al、As、W、B、Ti、V、Pt、Zr、Srのうち、少なくとも1種類以上の元素であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は非水電解質電池に関するもので、さらに詳しくはその負極活物質とその電池に用いられる電解質に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より非水電解質電池用の負極活物質として、リチウムを用いることが代表的であったが、充電時に生成するリチウムの樹枝状析出(デンドライト)のため、サイクル寿命の点で問題があった。また、このデンドライトはセバレーーターを貫通し内部短絡を引き起しことしたり、発火の原因ともなっている。

【0003】また、上記のような充電時に生成するデンドライトを防止する目的でリチウム合金も用いられたが、充電量が大きくなると負極の微細粉化や、負極活物質の脱落などの問題があった。

【0004】現在、長寿命化及び安全性のために負極に炭素材料を用いる電池などが注目を集め一部実用化されている。しかしながら、負極に用いられる炭素材料は、急速充電時に内部短絡や充電効率の低下という問題があった。これらの炭素材料は、一般的に炭素材料へのリチウムのドープ電位が0Vに近いため、急速充電を行う場合、電位が0V以下になり電極上にリチウムを析出することがある。そのため、セルの内部短絡を引き起したり、放電効率を低下させる原因となる。また、このような炭素材料は、サイクル寿命の点でかなりの改善がなされているが、密度が比較的小さいため、体積当たりの容量が低くなってしまうことになる。つまり、この炭素材料は高エネルギー密度という点からまだ不十分であ

特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 前記炭素を含有する塩が、少なくともC-Fの結合を有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質電池。

【請求項3】 前記炭素を含有する塩が、少なくとも一般式(2)

(R1Y1) (R2Y2) NLi ······ 一般式(2)

る。その上、炭素上に被膜を形成する必要があるものについては初期充放電効率が低下し、この被膜形成に使われる電気量は不可逆であるため、その電気量分の容量低下につながる。さらなる高容量、高エネルギー密度で、サイクル寿命が長く、安全な非水電解質電池用負極材料の開発が望まれている。

【0005】既に、シリコン合金をして、Binary Alloy Phase Diagrams(p2465)にあるように、Li₂₂Si₆までの組成で合金化することが知られている。また、特開平5-74463号では、負極にシリコンの単結晶を用いることを報告している。しかしながら、急速充放電用非水電解質電池の負極材としてシリコンにリチウムをドープさせようと試みると、ほとんどドープが起らざりにリチウムが析出してしまうことが分かった。そこで、本発明者は、すでに不純物(ドーパント)を有する外來半導体について検討を行った結果、リチウムの吸収、放出が進行することが分かった。この吸収反応は約0.1Vという極めてリチウム電位に近い電位で進行し、理論容量に近いリチウムの吸収が起り、可逆性もあることが分かった。一方、米国特許第5294503号ではLi_xMg₂Siを、特開平5-159780号ではFe_xSiを、特開平7-29602号ではLi_xSiを、特開平8-138744号ではSiB_nを、特開平8-153517号ではニッケルケイ化物を負極材料として用いることが報告されている。しかしながら、電解質の溶質としてLiPF₆やLiBF₄を用いた電解質を用いた場合、各サイクルの充放電効率が低く、サイクル劣化が起こることが分かった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】つまり、負極としてリチウム金属やリチウムと金属の合金を用いる場合は、高電圧、高容量、高エネルギー密度としての利点はあるものの、サイクル性や安全性の上で問題があり、炭素材料を用いる場合は、高電圧、安全性の面で有利であるものの、高容量、高エネルギー密度の面で不十分である。また、高容量、高エネルギー密度が期待されるシリコン合金を負極活物質として用いた場合、各サイクルの充放電効率が低く、サイクル劣化につながることが問題であった。

【0007】このため、高電圧、高エネルギー密度で、優れた充放電サイクル特性を示し、安全性の高い二次電池を構成するリチウムを貯蔵放出可能な

り、そのリチウムの吸収放出における充放電効率に優れ、できるだけリチウム電位に近い作動領域で動作する化合物が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであって、非水電解質電池に使用され

(R1Y1) (R2Y2) NLi . . . 一般式(2)

(一般式(2)中のR1、R2がC_n、F_mで表され、nは1から4までの数であり、R1=R2あるいはR1≠R2であり、さらにY1、Y2がCO_x、SO_y、SO₂のいずれかで表され、Y1=Y2あるいはY1≠Y2である。)で表される塩を用いることを特徴とする。また、前記炭素を含有する塩が、一般式(2)中のR1=R2=C_nF_m以外で表されることを特徴とする。

【0010】つまり、非水電解質電池において、従来一般的に用いられていたLiBF₄やLiPF₆を電解質に用いると、そのものを溶質とした電解液のイオン伝導性は優れているものの、いったん分解するとリサイクルが難しくなり、水との反応ではフッ化水素等を生じることが分かっている。これらの溶質を用いてシリコン合金を負極活物質として用いた場合、溶質から生じる不純物がシリコン合金表面に存在する被膜と反応し、その表面被膜は電気抵抗が高くイオン伝導性の悪い被膜に変化することが分かった。そのため、充放電を行うごとに電極抵抗が増大し、充放電効率を低下させ、よってサイクル劣化につながることが考えられる。

【0011】一方、本発明溶質である炭素を含有する塩は上記のような分解が起こりにくく、水との反応においてもフッ化水素等をほとんど放出しないことが分かった。よって、シリコン合金を負極活物質として用いた場合、その表面被膜の電気抵抗増大や、イオン伝導性の低下が抑えられ、充放電効率が向上し、よってサイクル特性が向上することが考えられる。

【0012】さらに、ここで言うシリコンと合金可能な元素としては、Binary Alloy Phase Diagramsにあげられているような元素すべてであるが、好ましくはLi、Ni、Fe、Co、Mn、Ca、Mg、P、Al、As、W、B、Ti、V、Pt、Zr、Sr等である。しかし、これらに限られるものではない。ここで言うシリコン合金の結晶系については、単結晶、多結晶、アモルファス等が挙げられる。

【0013】本発明に用いるシリコン合金は、平均粒子サイズ0.1~100μmである粉体が望ましい。所定の粉体を得るために粉砕機や分级機が用いられる。粉体を得る場合、例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分级方法としては、特に限定はなく、篩や粉力分級機などが

る負極活物質の主構成物質がシリコン合金である非水電解質電池において、電解質の主構成溶質として炭素を含有する塩を用いることを特徴とする。

【0009】さらに、上記に挙げた炭素を含有する塩が、少なくとも一般式(2)

式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0014】本発明に併せて用いることができる負極材としては、リチウム金属、リチウム合金などや、リチウマイオンまたはリチウム金属を吸収放出できる焼成炭素化合物やカルコゲン化合物、メチルリチウム等のリチウムを含有する有機化合物等が挙げられる。また、リチウム金属やリチウム合金、リチウムを含有する有機化合物を併用することによって、本発明に用いるシリコン合金にリチウムを電池内部で挿入することも可能である。

【0015】本発明のシリコン合金を粉末として用いる場合、電極合剂として導電剤や結着剤やフィラー等を添加することができる。導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば何でも良い。通常、天然黒鉛(鱗片状黒鉛、蝶片状黒鉛、土状黒鉛など)、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッテンブラック、カーボンウイスカ、炭素繊維や金属(銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など)粉、金属繊維、金属の炭素、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。これらの中で、黒鉛とアセチレンブラックとケッテンブラックの併用が望ましい。その添加量は1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

【0016】結着剤としては、通常、テトラフルオロエチレン、ポリフルッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリブロピレン、エチレン-ブロピレンジエンターポリマー(EPPDM)、スルホン化EPDM、スチレン-タジエンゴム(SBR)、フッ素ゴム、カルボキシメチルセルロース等といった熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー、多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。その添加量としては、1~50重量%が好ましく、特に2~30重量%が好ましい。

【0017】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリブロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、エアロジル、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は30重量%以下が好ましい。

【0018】電極活物質の集電体としては、構成された電池において顕著な影響を及ぼさない電荷伝達性であれば何

でもよい。例えば、正極に用いる集電体材料として、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや鋼等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理したものを用いることができる。負極材料としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-C合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、鋼等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理したものを用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。これらの形状については、フォイル状、フィルム状、シート状、ネット状、又はパンチングメタル、エキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発砲体、纖維群の形成体等が用いられる。厚みは特に限はないが、1~500μmのものが用いられる。

【0019】一方、正極活性質としては、MnO₂、MoO₃、V₂O₅、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMn₂O₄等の金属酸化物や、Ti₃S₂、MoS₂、NbSe₃等の金属カルコゲン化物、ポリアセニ、ポリバラフニレン、ポリビロール、ポリアリニン等のグラファイト層間化合物、及び導電性高分子等のアルカリ金属イオンや、アニオンを吸放出可能な各種の物質を利用することができます。

【0020】特に本発明のシリコン合金を負極活性質として用いる場合、高エネルギー密度という観点からV₂O₅、MnO₂、Li_xCoO₂、Li_xNiO₂、

(R1Y1) (R2Y2) NLi ····· 一般式(2)

(一般式(2)中のR1、R2がC_nF_{2n+1}で表され、nは1から4までの数であり、R1=R2あるいはR1≠R2であり、さらにY₁、Y₂がCO、SO、SO₂のいずれかで表され、Y₁=Y₂あるいはY₁≠Y₂である。)で表される塩を用いることである。よりさらに好ましくはR1=R2=C₂F₅、あるいはR1=CF₃、R2=C₄F₉で表されるものを用いることである。ここで、正極活性質にリチウム含有遷移金属酸化物を用いる場合、一般式(2)中のR1=R2=CF₃を用いるとサイクル劣化が大きいことがわかった。つまり、正極活性質の主構成物質にリチウム含有遷移金属酸化物を用いる場合、一般式(2)中のR1=R2=CF₃以外で表される塩を用いることが好ましい。一方、固体電解質として、例えば無機固体電解質、有機固体電解質、無機有機固体電解質、溶融塩等を用いることができる。無機固体電解質には、リチウムの塗布化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化リン化合物などがよく知られており、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。なかでも、Li₃N、LiI、Li₂N₂、Li₃N-LiI-LiOH、Li₄SiO₄、Li₂SiO₃、Li₂LiI-LiOH、Li₂PO₄

Li₂Mn₂O₄等の3~4Vの電極電位を有するものが望ましい。特にLi_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMn₂O₄等のリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

【0021】また、電解質としては、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、溶融塩等を用いることができ、この中でも有機電解液を用いることが好ましい。この有機電解液の有機溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ニアーチロラクトン等のエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の置換テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ジ酸メチル、酢酸メチル、N-メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド等が挙げられ、これらを単独又は混合溶媒として用いることができる。

【0022】本発明に用いられる電解質の主構成溶質としては、炭素を含有する塩であればよい。例えば、特開昭58-225045号で用いられている式：(C_nX_{2n+1})₂N⁻ · M⁺で表せるものや、下記一般式(3)、(4)：

(RSO₂)₂C⁻ · M⁺ ····· 一般式(3)

(RSO₂)₂O⁻ · M⁺ ····· 一般式(4)

で表せるものが好ましい。さらに好ましくは一般式(2)

(R1Y1) (R2Y2) NLi ····· 一般式(2)

(一般式(2)中のR1、R2がC_nF_{2n+1}で表され、nは1から4までの数であり、R1=R2あるいはR1≠R2であり、さらにY₁、Y₂がCO、SO、SO₂のいずれかで表され、Y₁=Y₂あるいはY₁≠Y₂である。)で表される塩を用いることである。よりさらに好ましくはR1=R2=C₂F₅、あるいはR1=CF₃、R2=C₄F₉で表されるものを用いることである。ここで、正極活性質にリチウム含有遷移金属酸化物を用いる場合、一般式(2)中のR1=R2=CF₃を用いるとサイクル劣化が大きいことがわかった。つまり、正極活性質の主構成物質にリチウム含有遷移金属酸化物を用いる場合、一般式(2)中のR1=R2=CF₃以外で表される塩を用いることが好ましい。一方、固体電解質として、例えば無機固体電解質、有機固体電解質、無機有機固体電解質、溶融塩等を用いることができる。無機固体電解質には、リチウムの塗布化物、ハロゲン化物、酸素酸塩、硫化リン化合物などがよく知られており、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。なかでも、Li₃N、LiI、Li₂N₂、Li₃N-LiI-LiOH、Li₄SiO₄、Li₂SiO₃、Li₂LiI-LiOH、Li₂PO₄

Li₂Mn₂O₄等の3~4Vの電極電位を有するものが望ましい。特にLi_xCoO₂、Li_xNiO₂、Li_xMn₂O₄等のリチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。

【0023】セパレーターとしては、イオンの透過度が優れ、機械的強度のある絶縁性薄膜を用いることができる。耐有機溶剤性と疎水性からボリプロピレンやボリエチレンといったオレフィン系のポリマー、ガラス纖維、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等からくられたシート、微孔膜、不織布等が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば0.01~1.0μmである。またその厚みについても同様で、一般に電池に用いられる範囲のものであり、例えば5~300μmである。

【0024】この様に本発明は、負極活性質の主構成物

質が、シリコン合金である非水電解質電池において、該電解質の主構成溶質として炭素を含有する塩を用いることにより、金属リチウムに対し少なくとも0~2Vの範囲でリチウムイオンを吸収放出することができ、通常の合金にみられる充放電時の微細粉化や負極活性質の部分的な孤立化が抑えられ、このような溶質を非水電解質として用いることにより、充放電効率に優れ、サイクル特性が良好な充放電特性の優れた二次電池の負極として用いることができる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0026】(実施例1)シリコン合金として、Li₁₂Si₇(a)、Ni₂Si(b)、FeSi(c)、CoSi(d)、MnSi(e)、CaSi(f)、Mg₂Si(g)、PSi(h)、AlSi(i)、AsSi(j)、WSi(k)、B₆Si(l)、TiSi(m)、SiV₃(n)、PtSi(o)を用い、それを乳鉢で粉砕し、この負極活性質を用いて次のようにしてコイン型非水電解質電池を試作した。活性質とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比8.5:10:5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラーブレスにより厚み0.1mmのシート状に成形した。次にこれを直径16mmの円形に打ち抜き、減圧下200°Cで15時間乾燥し負極2を得た。負極2は負極集電体7の付いた負極缶5に圧着して用いた。正極1は、正極活性質としてLiCoO₂とアセチレンブラック及びポリテトラフルオロエチレン粉末とを重量比8.5:10:5で混合し、トルエンを加えて十分混練した。これをローラーブレスにより厚み

0.8mmのシート状に成形した。次にこれを直径16mmの円形に打ち抜き減圧下200°Cで15時間乾燥し正極1を得た。正極1は正極集電体6の付いた正極缶4に圧着して用いた。エチレンカーボネットとジエチルカーボネットとの体積比1:1の混合溶剤に(C₂F₅SO₂)₂NLiを1mol/1溶解した電解液を用い、セバレータ3にはポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極、負極、電解液及びセバレータを用いて直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池を作製した。それぞれのシリコン合金を(a)~(o)を用いた電池をそれぞれ電池(A1)~(O1)とする。

【0027】(比較例1)電解液の溶質として、(C₂F₅SO₂)₂NLiの代わりにLiBF₄を用い、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。得られた電池を比較電池(A2)~(O2)とする。

【0028】(実施例2)電解液の溶質として、(C₂F₅SO₂)₂NLiの代わりに(CF₃SO₂)₂NLiを用い、それ以外は実施例1と同様にして電池を作製した。得られた電池を電池(A3)~(O3)とする。

【0029】このようにして作製した本発明電池(A1)~(O1)、比較電池(A2)~(O2)、本発明電池(A3)~(O3)を用いて充放電サイクル試験を行った。試験条件は、充電電流3mA、充電終止電圧4.1V、放電電流3mA、放電終止電圧3.0Vとした。これら作製した電池の充放電試験の結果を表1から表3に示す。

【0030】

【表1】

電池	1サイクル(mAh)		10サイクル(mAh)	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
(A 1)	6.5	4.5	4.5	4.4
(A 2)	6.4	4.4	5	4
(A 3)	6.4	4.4	3.0	2.9
(B 1)	6.3	4.5	4.3	4.2
(B 2)	6.3	4.4	1.3	1.0
(B 3)	6.3	4.4	3.0	2.8
(C 1)	6.0	4.0	4.0	3.9
(C 2)	4.6	3.2	1.2	9
(C 3)	4.6	3.2	2.8	2.7
(D 1)	6.5	4.0	3.9	3.9
(D 2)	6.5	4.0	1.0	9
(D 3)	6.5	4.0	2.0	1.9
(E 1)	6.5	4.5	4.5	4.4
(E 2)	6.4	4.4	5	4
(E 3)	6.4	4.4	3.0	2.9

【0031】

【表2】

電池	1サイクル(mAh)		10サイクル(mAh)	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
(F 1)	6.3	4.5	4.3	4.2
(F 2)	6.3	4.4	1.3	1.0
(F 3)	6.3	4.4	3.0	2.8
(G 1)	6.0	4.0	4.0	3.9
(G 2)	4.6	3.2	1.2	9
(G 3)	4.6	3.2	2.8	2.7
(H 1)	6.5	4.0	3.9	3.9
(H 2)	6.5	4.0	1.0	9
(H 3)	6.5	4.0	2.0	1.9
(I 1)	6.0	4.0	4.0	3.9
(I 2)	4.6	3.2	1.2	9
(I 3)	4.6	3.2	2.8	2.7
(J 1)	6.5	4.0	3.9	3.9
(J 2)	6.5	4.0	1.0	9
(J 3)	6.5	4.0	2.0	1.9

【0032】

【表3】

電池	1サイクル(mAh)		10サイクル(mAh)	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
(K 1)	6.5	4.5	4.5	4.4
(K 2)	6.4	4.4	5	4
(K 3)	6.4	4.4	3.0	2.9
(L 1)	6.3	4.5	4.3	4.2
(L 2)	6.3	4.4	1.3	1.0
(L 3)	6.3	4.4	3.0	2.8
(M 1)	6.0	4.0	4.0	3.9
(M 2)	4.6	3.2	1.2	9
(M 3)	4.6	3.2	2.8	2.7
(N 1)	6.5	4.0	3.9	3.9
(N 2)	6.5	4.0	1.0	9
(N 3)	6.5	4.0	2.0	1.8
(O 1)	6.0	4.0	4.0	3.9
(O 2)	4.6	3.2	1.2	9
(O 3)	4.6	3.2	2.8	2.6

【0033】表1、表2、表3から分かるように本発明による電解液の溶質に炭素を含有する塩を用いた本発明電池(A1)～(O1)及び(A3)～(O3)は、電解液の溶質として炭素を含有する塩の代わりにLiBF₄を用いた比較電池(A2)～(O2)に比べて充放電特性に優れており、10サイクル後の減少が小さかった。また、本発明電池(A1)～(O1)と本発明電池(A3)～(O3)との比較から、電解液の溶質に(C₂F₅SO₂)₂NLiを用いた本発明電池(A1)～(O1)が、(CF₃SO₂)₂NLiを用いた本発明電池(A3)～(O3)に比べて充放電特性に優れており、10サイクル後の減少が小さかった。シリコン合金を用いる場合において、これらの現象についてその理由は定かではないものの、電解液、特にその溶質と材料表面の間で起こる界面の状態が関与しているものと考えられる。

【0034】上記実施例においては、電解液の溶質として(C₂F₅SO₂)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLiについて挙げたが、同様の効果が他の炭素を含有する塩についても確認された。かかる本発明は上記実施例

に記載された活物質の出発原料、製造方法、正極、負極、電解質、セパレータ及び電池形状などに限られるものではない。

【0035】

【発明の効果】本発明は上述の如く構成されているので、高電圧、高容量、高エネルギー密度で、優れた充放電サイクル特性を示し、安全性の高い非水電解質電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解質電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 正極缶
- 5 負極缶
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 絶縁パッキング

【図1】

